



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 09020586

(43)Date of publication of application: 21.01.1997

(51)Int.Cl.

C30B 15/10  
C03B 20/00  
C30B 29/06

(21)Application number: 07166282

(22)Date of filing: 30.06.1995

(71)Applicant:

(72)Inventor:

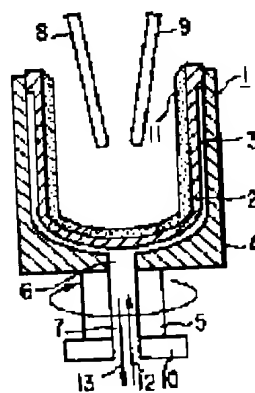
TOSHIBA CERAMICS CO LTD  
SAKIKUBO KUNIHICO  
KIMURA MICHIO  
SASAKI YASUMI

(54) PRODUCTION OF QUARTZ GLASS CRUCIBLE FOR PULLING SILICON SINGLE CRYSTAL

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a quartz glass crucible markedly diminished in both impurities and bubbles inside it by forming a quartz fine particlepacked layer on the inner circumference of a crucible mold followed by melting the layer by blowing hydrogen or helium gas from the outside toward inside of the layer in the initial stage of heating and melting it.

**CONSTITUTION:** A crucible mold 1 is made up revolvably from a gas-permeable inside member 2, a gas passage 3 on the outer periphery thereof and a holder 4 to hold the inner member 2. High-purity quartz powder is then fed into the mold 1 under its revolution to form a crucible-shaped quartz-packed layer 11. Hydrogen gas and/or helium gas is then fed via a gas inlet 7 at a rate of 5-30l/min for 2-30min. At the same time of beginning gas feed, electric current is injected into arc electrodes 8, 9 to heat the layer 11 from its inside to effect melting it. After halting the gas feed, a vacuum device is operated to depressurize 13 the layer 11, and a heating is continued to obtain the objective quartz glass crucible about 5mm in the total thickness with the inside transparent while the outside opaque.



(19) 日本国特許庁 (J P)

# 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-20586

(13) 公開日 平成9年(1997)1月21日

(51) Int. Cl.

C30B 15/10

C03B 20/00

C30B 29/06

識別記号

502

序内整理番号

7202-4G

F 1

C30B 15/10

C03B 20/00

C30B 29/06

502

B

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全6頁)

(21) 出願番号

特願平7-166282

(22) 出願日

平成7年(1995)6月30日

(71) 出願人 000221122

東芝セラミックス株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 崎久保 邦彦

神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会社開発研究所内

(72) 発明者 木村 道男

山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地 東芝セラミックス株式会社小国製造所内

(72) 発明者 佐々木 泰実

山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地 東芝セラミックス株式会社小国製造所内

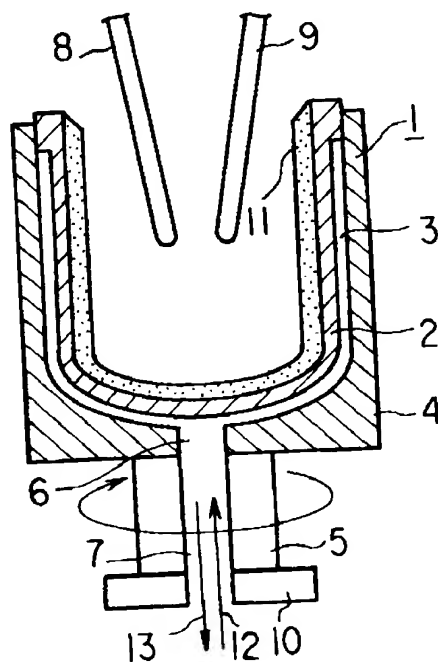
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 この発明は、内側層を従来レベルに比し高純度として、シリコン単結晶中に取込まれる金属不純物がこれまで以上に減少できるようにした石英ガラスルツボを得ようとするものである。

【構成】 ガス透過性の内側部材の外周にガス通路を設けて保持体を固定した型を回転しながらこの型内に石英微細粒子を供給して、型内周に石英充填層を形成し、この石英充填層を内側から加熱して溶融ないし半溶融し、その後これを冷却してから取出すこととなる石英ガラスルツボの製造方法において、石英充填層の加熱溶融開始とともに前記ガス通路に水素ガスおよびまたはヘリウムガスを所定時間供給して、石英充填層に前記ガスを外側から所定時間吹き込んで、その後前記ガス通路を通して吸引して石英充填層を減圧し、さらにこの石英充填層の内側から加熱して溶融することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス透過性の内側部材の外周にガス通路を設けて保持体を固定した型を回転しながらこの型内に石英微細粒子を供給して、型内周に石英充填層を形成し、この石英充填層を内側から加熱して溶融ないし半溶融し、その後これを冷却してから取出すことからなる石英ガラスルツボの製造方法において、石英充填層の加熱溶融開始とともに前記ガス通路に水素ガスおよび、またはヘリウムガスを所定時間供給して、石英充填層に前記ガスを外側から所定時間吹き込んで、その後前記ガス通路を通し吸引して石英充填層を減圧し、さらにこの石英充填層の内側から加熱して溶融することを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボの製造方法。

【請求項2】 ガス透過性の内側部材の外周にガス通路を設けて保持体を固定した型を回転しながらこの型内に石英微細粒子を供給して、型内周に石英充填層を形成し、この石英充填層を内側から加熱して溶融ないし半溶融し、その後これを冷却してから取出すことからなる石英ガラスルツボの製造方法において、石英充填層の加熱溶融開始とともに前記ガス通路に水素ガスおよび、またはヘリウムガスを所定時間供給して、石英充填層に前記ガスを外側から所定時間吹き込んで、その後大気中でこの石英充填層の内側から加熱して溶融することを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、シリコン単結晶の引上げに用いる石英ガラスルツボの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体デバイスの基板に用いられるシリコン単結晶は、今日多くの場合チヨクラスキー（CZ法）で製造されている。これは、石英ガラスルツボ内に多結晶シリコン原料を装填し、これを周囲から加熱して溶融し、上方から吊り下げた種結晶をシリコン融液に接触してから引き上げるものである。

【0003】 この石英ガラスルツボは、粉砕して精製した石英粉を回転可能な型に供給し、これを回転させて遠心力により型の周囲に石英粉をルツボ状に充填させ、同時に内側からアークなどで溶融して造られている。

【0004】 しかしながら、この製法で造られたルツボは、石英ガラスの中に気泡が多く含まれるといった問題があった。石英ガラスルツボの中に気泡が含まれると、シリコン単結晶の引上げ時に、シリコン融液によって気泡が破れて開泡状態となり、気泡中の不純物ガスがシリコン融液に混入し、引上げられたシリコン単結晶に転移が生じ易くなり、転留まり低下の原因となっていた。

【0005】 また、石英ガラスルツボ表面の気泡が開泡状態となると、ルツボ内表面が荒れ、引上げの進行に伴うルツボ内のシリコン融液の減少に従って、液面の低下

が円滑に行われなくなり、これによってもシリコン単結晶に転移が生じ易く、転留まり低下の原因となっていた。

【0006】 これらの問題を解決するために、石英ガラスルツボの内面に二酸化珪素粉末を供給し、これを外部から吸引して、さらに内側からこの層を加熱して、ルツボ内壁面に所定の厚さの透明石英ガラス層を形成することが提案されている（特公平5-85515号）。

【0007】 しかしながら、こうした方法でルツボ内壁に透明石英ガラス層を形成する装置は、非常に大型でしかも複雑であるために、石英ガラスルツボ上部を密閉状態にすることは困難であった。そのため、この方法は、大気中で行わざるを得ないのが現実であった。しかしながら、こうした操作を大気中で行っても、しかも石英ガラスルツボの溶融開始時から吸引を開始すると、汚染された大気をルツボ内側に取り込みながら溶融していくことになり、必然的にルツボの内表面に、多くの不純物が吸着することになっていた。また、この方法では上記先行技術にもあるように、ルツボの内周側の気泡含有率も0.1～0.5vol %となってしまう、内層を高純度で無気泡とするルツボを製造することは困難であった。

【0008】 このために、こうして製造されたルツボは、さらにその内表面をフッ化水素などでエッチングして使用されているが、このエッチングには長時間を要し、コスト高となっていた。しかも、ルツボの内表面を厚くエッチングすると内表面が荒れて、ここに不純物が付きやすく、これを用いて引上げたシリコン単結晶には、不純物が含まれる恐れがあった。また、厚くエッチングしてルツボ内表面が荒れると、シリコン単結晶引上げ時に、シリコン融液で石英ガラスルツボの溶損量が増大し、これまた、シリコン単結晶の酸素濃度を増大するといった問題があった。

【0009】 さらに、石英ガラスルツボ中の気泡含有量を低減する目的で、型内に充填された石英粉をその内側よりアーク溶融する際に、この溶融側からH<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O或いはそれらの混合ガスを供給する方法を本出願人は提案している（特開平1-157427号）。

【0010】 しかしながら、この方法においても前記従来技術と同様に、ルツボ内表面への不純物の吸着をまぬかれることはできず、またこの方法によれば型内に充填された石英粉の溶融進行方向と、上記ガスの流入、拡散方向が同一であるため、溶融層が厚くなるに従い上記ガスの流入、拡散作用が減少し、結果として石英ガラスルツボの内周面からわずかな厚さでしか極めて高い無気泡化ができないのが現状であった。

【0011】 半導体デバイスには、シリコン基板の不純物によって素子特性が大きく影響を受けるが、こうしたシリコン基板の不純物は、シリコン単結晶の引上げの際に、石英ガラスルツボの金属不純物が取り込まれることが、大きな原因の一つであるといわれている。このため

に、従来から石英ガラスルツボでは、例えばアルカリ金属などの含有量を 0.1 ppm 以下と極めて少なくしている。

【0012】しかしながら、通常いわれるルツボの不純物含有量は、ルツボ全体の平均値を示すもので、実際に石英ガラスルツボの融液と直接に接する限定された内表面では、不純物濃度は全体の不純物含有量よりはるかに高く、現実には 10 ~ 1000 ppm となっており、しかもルツボ外表面に向かう程逆の不純物の含有量は少なくなっている傾向がある。これは、上記のように大気中で石英ガラスルツボを外表面から吸引して、ルツボ内表面に透明石英ガラス層を形成しているためと考えられる。

#### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、従来のこうした問題点を解決して、ルツボ内側層を従来レベルに比し高純度で、ほぼ無気泡としたシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボとし、しかもシリコン単結晶中に取込まれる金属不純物がこれまで以上に減少した石英ガラスルツボを、内表面のエッチングをすることなく得ようとするものである。さらに、石英ガラスルツボ中の極めて高い無気泡化された層の厚さを増大もしくは任意に調整可能にしようとするものである。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】この発明は、ガス透過性の内側部材の外周にガス通路を設けて保持体を固定した型を回転しながらこの型内に石英微細粒子を供給して、型内周に石英充填層を形成し、この石英充填層を内側から加熱して溶融ないし半溶融し、その後これを冷却してから取出すことからなる石英ガラスルツボの製造方法において、石英充填層の加熱溶融開始とともに前記ガス通路に水素ガスおよび、またはヘリウムガスを所定時間供給して、石英充填層に前記ガスを外側から所定時間吹き込んで、その後前記ガス通路を通し吸引して石英充填層を減圧し、さらにこの石英充填層の内側から加熱して溶融することを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボの製造方法（請求項1）およびガス透過性の内側部材の外周にガス通路を設けて保持体を固定した型を回転しながらこの型内に石英微細粒子を供給して、型内周に石英充填層を形成し、この石英充填層を内側から加熱して溶融ないし半溶融し、その後これを冷却してから取出すことからなる石英ガラスルツボの製造方法において、石英充填層の加熱溶融開始とともに前記ガス通路に水素ガスおよび、またはヘリウムガスを所定時間供給して、石英充填層に前記ガスを外側から所定時間吹き込んで、その後大気中でこの石英充填層の内側から加熱して溶融することを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボの製造方法（請求項2）である。以下に、これらの発明をさらに説明する。

#### 【0015】

【作用】この発明は、ルツボ製造の溶融初期段階で、ル

ツボ状に形成された石英充填層の外側から内側に、水素ガスまたはヘリウムガスを吹付けてから石英充填層を溶融することによって、ルツボ内表面側に含有している不純物及び気泡含有量を大幅に低減するようにしたものである。

#### 【0016】

【実施例】図1は、この発明のルツボの製造を行うための装置の一実施例を示した説明図である。図1で1はルツボ成形用型である。この型1は、例えば複数の貫通孔を穿設した金型、もしくは高純化処理した多孔質カーボン型などのガス透過性部材で構成されている内側部材2と、その外周にガス通路3を設けて、前記内側部材2を保持する保持体4とから構成されている。また、保持体4の下部には、図示しない回転手段と連結されている回転軸5が固着されていて、型1とともに回転可能ようにして支持している。

【0017】ガス通路3は、保持体4の下部に設けられた開口部6を介して、回転軸5の中央に設けられたガス導入口7と連結されている。このガス導入口7は、図示しない水素ガス、ヘリウムガスまたはこれらの混合ガスの供給装置と連結され、必要によりこれらのガスの供給或いはその供給停止を行うようになっている。

【0018】またさらに、このガス導入口7は図示しない真空ポンプとも接続されている。8、9はアーク電極で、ルツボ形状に充填された石英粉を加熱溶融する。なお、10は台座である。台座10の下部は、図示しないベースリングを介して同様に図示しない固定台に連結されている。

【0019】上記装置を用いてルツボの製造を行うには、図示しない回転駆動源を稼働して回転軸5を矢印の方向に回転することによって型1を高速で回転する。型1内に図示しない供給管で、上部から高純度の石英粉を供給する。石英粉は、供給ノズルを2つ設けて、型の底部と壁面の2つに向けてそれぞれ別々に供給するのが好ましい。これによって供給された石英粉は、遠心力によって型1の内面に押圧されルツボ形状の石英充填層11に形成される。

【0020】次に、保持体4の下部に設けられている回転軸5のガス導入口7から、水素ガスまたはヘリウムガスなどのガス12を供給する。このガス12は、保持体4の下部に設けられている開口部6を通してガス通路3に達する。さらに、このガスは、型1のガス透過性の内側部材2の中を通して、ガス通路の内側に形成されている石英充填層11に吹付けられる。石英充填層11に吹付けられたガスは、この中を通過してその内側面から放出される。

【0021】ここにおける水素ガス、ヘリウムガス又はこれらの混合ガスは、この実施例では101 min とした。好ましい範囲は5 ~ 301 min である。また、ガスの吹込み時間は、この実施例では15分としたが、

その好ましい範囲は2~30分である。さらに、水素ガスなどのガス供給開始とほぼ時を同じくしてアーク電極8、9に通電して石英充填層11の内側から加熱する。

【0022】これらによって、石英充填層11の内側層が大气と直接接触することが実質的に避けられ、石英充填層11の内側に大气中の不純物が付着するのが回避されて、石英充填層11の特に内側層を清浄にすることが出来るようになる。

【0023】アーク電極8、9による石英充填層11の加熱によって、石英充填層11は内側から順次溶融されるが、その際に水素ガスもしくはヘリウムガスなどの原子半径の小さいガスを石英充填層の外側より流すので、溶融状態の内面に含有されている微小気泡は、前記ガスの内部拡散による移動、放出に伴って、内表面側から放出される。また、ヘリウムもしくは水素の気泡は、石英ガラス構造に吸収され消失することによっても、内側層には極小の気泡だけになり、実質的に無気泡化状態が達成されるものと考えられる。

【0024】ガスの供給を停止した後は、図示しない真空装置を稼働して石英充填層11を減圧13し、さらに石英充填層11の内側の加熱を継続して行ない、これによって内側が透明で外側が半透明、全厚が約5mmの石英ガラスルツボとする。その後、これを型から外しこの発明のルツボとする。

【0025】本発明の他の実施例としては、上記と同じようにしてルツボを製造するもので、水素ガスなどのガスの供給を停止した後に、石英充填層11を減圧しないで、大气中で石英充填層の内側を加熱し石英ガラスルツボとするものである。

【0026】図2は、この発明の実施例で用いた装置と同じ装置を用いて、石英ガラスルツボを製造した従来例1を示したものである。ここでは石英ガラス粉の供給、遠心力を用いての石英充填層の形成、電極による内側からの加熱、真空ポンプによる吸引といったことは上記実

施例と同じであるが、ただ本願発明で不可欠な水素ガスまたはヘリウムガスなどの吹き込みは行わないものである。図2では図1と同じ部材は同じ符号で示した。

【0027】図3は、前述の特開平1-157427号に示される従来例2を示したものである。ここでは石英ガラス粉の供給、遠心力を用いての石英充填層の形成、電極による内側からの加熱、真空ポンプによる吸引及び水素ガス供給量については上記実施例と同じであるが、ただ水素ガスの供給位置を変えたものである。図3では図1と同じ部材は同じ符号で示した。

【0028】この発明の石英ガラスルツボの特性を調べ、従来のルツボと対比した。まず、この発明によって得られた石英ガラスルツボから、側壁の一部を肉厚方向の全部を含むように、ブロック状に切り出し試料とした。この試料を粉碎してこの中に含まれている各金属元素の濃度を測定した。この結果を、表1のTの欄に示した。さらに、同じように実施例で得られた別の石英ガラスルツボ内に、50%のフッ化水素の水溶液を入れて5分間保持して石英ガラス内をエッチングしたのちこの液を回収し、この中に溶解しているSiO<sub>2</sub>および各種金属元素の濃度を測定した。また、溶解したSiO<sub>2</sub>量から石英ガラスの厚みを換算して求め、さらにその厚みの石英ガラス中に含まれていた金属元素の濃度を算出して結果を表1のS1欄に示した。

【0029】次に、この石英ガラスルツボ内に再度50%のフッ化水素の水溶液を再び入れて5分間保持して石英ガラス内をさらにエッチングしたのちこの液を回収し、同様に不純物金属の濃度を測定し、結果を表1のS2の欄に示した。表1には図2及び図3に示す比較例で得られた石英ガラスルツボについても、上記と同じにして各所のエッチング厚さおよび不純物濃度を測定した。これらも表1に示した。

【0030】

【表1】

		エッチング 厚み(μm)	化学分析値(ppm)				気泡含有率 (vol%)
			Fe	Na	Li	K	
実 施 例	T	—	0.1	0.05	0.1↓	0.1↓	0.01
	S1	5	0.1	0.1	0.1	0.1	
	S2	6	0.1	0.05	0.1↓	0.1↓	
従 来 例 1	T	—	0.6	0.05	0.1↓	0.1↓	0.1
	S1	4	36.8	3.2	1.4	1.2	
	S2	5	0.5	0.05	0.1↓	0.1↓	
従 来 例 2	T	—	0.5	0.05	0.1↓	0.1↓	0.01
	S1	5	2.5	2.6	1.2	1.2	
	S2	6	0.5	0.05	0.1↓	0.1↓	

【0031】表1に示されているように、この発明によって得られた石英ガラスルツボは、従来例と比べると厚み方向の全体の不純物(T)は、Feでは大きな違いがあるものの、その他のアルカリでは大差のないことが分

かる。

【0032】しかし、内表面から内側に入った箇所では、本願発明のものは表面とほぼ同じ不純物含有量であるが、従来例1、2のいずれでも内側に行き程に本願発

明のものより多くの不純物金属を含むことが分かる。このことは、本願発明の石英ガラスルツボは、シリコン単結晶の引上げて、石英ガラスルツボがシリコン融液によって溶損されても、シリコン単結晶に取込まれる不純物は増加することなく、シリコン単結晶の歩留まりを向上させることが出来ることが分かる。

【0033】本願の実施例のルツボと従来例のルツボの、内表面から2mmの箇所の気孔率を測定したところ、表1に示されているように本願発明の実施例では0.01 vol%であるのに対し、従来例のルツボでは0.1 vol%, 0.07 vol%であった。本願発明によれば、ルツボの気孔率を0.001~0.03 vol%とすることが可能である。

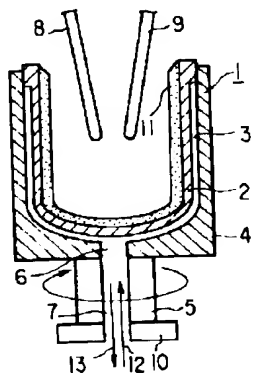
【0034】なお、従来例2の方法によれば、内側面から約1mmまでは本願発明と同等の気泡含有率であったが、これを超えると従来例1に近い値となることが確認された。表2は、本願発明の上記実施例によって得られた石英ガラスルツボと、従来例によって得られた石英ガラスルツボの内側の透明層の厚さを測定したものである。測定箇所は図4のA、B、Cによって示した。なお、ここでの透明層とは、気孔率が0.5~1 vol%の不透明層と、目視上明確に相違する層を意味する。

【0035】

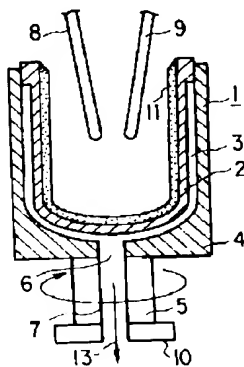
【表2】

		透明層 (mm)
実施例	A	2.8
	B	2.8
	C	2.7
従来例1	A	2.0
	B	2.9
	C	1.0
従来例2	A	2.1
	B	2.1
	C	2.0

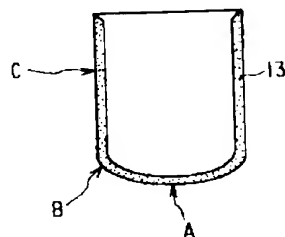
【図1】



【図2】



【図4】



【0036】この結果から明らかなように、本願発明の石英ガラスルツボの透明層は、従来例1、2のものに比べ透明層が厚く、かつ均一性の高いことが分かる。このように透明層が厚く均一性の高い本願のルツボによれば、シリコン融液への良好かつより均一な熱伝導性が得られ、またシリコン融液が石英ガラスルツボ内壁を侵蝕していく際の部分的な気泡の露出を極力防止することができる。

【0037】

【発明の効果】以上の通り、この発明によるとルツボ製造の出発段階で、石英ガラス粉の中に含まれている不純物金属を水素ガスまたはヘリウムガスなどのガスを外側から内側に吹付けて除去してから溶融してルツボとしているので、ルツボの内表面側に含有している不純物を大幅に低減することができる。そのため、この石英ガラスルツボを用いてシリコン単結晶を引上げると、シリコン単結晶中に取込まれる金属不純物をこれまで以上に減少させることが出来て、半導体デバイスの素子特性への悪影響を低減させることが出来るようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明を実施するためのルツボ製造装置の一実施例を示した説明図。

【図2】従来のルツボ製造装置の一実施例を示した説明図。

【図3】従来のルツボ製造装置の他の一実施例を示した説明図。

【図4】この発明によって得られた石英ガラスルツボの試験片を採取する箇所を示した説明図。

【符号の説明】

- 30 1…型、2…内側部材、3…ガス通路、4…保持体、5…回転軸、6…開口部、7…ガス導入口、8、9、…電極、11…石英ガラス充填層、12…水素および/またはヘリウムガス、13…吸引気体。

【図3】

